ÜBER DIE

CONSTITUTION DER SELENIGEN SÄURE

UND

EINWIRKUNG PHENYLIRTER SAUERSTOFF- UND CHLORVERBINDUNGEN DES PHOSPHORS AUFEINANDER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

BERNHARD LANDMANN

AUS OSTHEIM VOR DER RHÖN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Seinem theuren Vater

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Diese Arbeit entstand auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium des Grossherzogl. Polytechnikum's zu Karlsruhe.

Ich ergreife hier mit Vergnügen die Gelegenheit, für die Bereitwilligkeit, mit welcher Herr Professor Michaelis mir bei der Arbeit mit guten Rathschlägen zur Seite gestanden ist, als auch für das rege Interesse, welches der Vorstand der chemischen Schule, Herr Professor Hofrath Birnbaum meiner Thätigkeit im chem. Laboratorium während meiner Studienjahre geschenkt hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ueber die Constitution der selenigen Säure.

Die eigentliche schweflige Säure[1]) H_2SO_3 ist bekanntlich noch nicht isolirt worden, aber man kann in der Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser ein Hydrat H_2SO_3 annehmen. Diesem können zwei verschiedene Formeln zukommen $HSO_2.OH$ oder $SO\begin{matrix}OH\\OH'\end{matrix}$, je nachdem in dem allerdings noch hypothetischen Hydrat ein oder zwei Hydroxylgruppen angenommen werden.

Die der schwefligen Säure entsprechenden Salze M'_2SO_3, wenn unter M' ein einwerthiges Metall verstanden wird, können ihrer Constitution nach in gleicher Weise wie die Säure selbst als $SO_2\begin{matrix}M'\\OM'\end{matrix}$ oder $SO\begin{matrix}OM'\\OM'\end{matrix}$ aufgefasst werden.

Für diese Salze ist die Strecker'sche Reaktion von grosser Wichtigkeit. Strecker[2]) und später auch Gräbe[3]) fanden, dass bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Jodäthyl das Kaliumsalz entsteht, welches der Aethylsulfosäure entspricht. Hieraus kann man schliessen, dass das Kaliumatom, an dessen Stelle Aethyl getreten ist, mit dem Schwefel direkt verbunden war: $C_2H_5J + KSO_2.OK = C_2H_5SO_2.OK + KJ$.

Gegen diese Folgerung lässt sich nur der Einwand erheben, dass während der Einwirkung möglicherweise eine molekulare Umlagerung eintritt. Es kann anfangs sich äthylschwefligsaures Kalium $SO\begin{matrix}OK\\OC_2H_5\end{matrix}$ bilden, dieses in Folge

[1]) Ich werde mich des Ausdruckes „schweflige Säure" öfters bedienen und verstehe darunter das hypothetische Hydrat des Schwefeldioxyds H_2SO_3.

[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. 148, 90 und Bender, Dissertation, Tübingen 1866.

[3]) Ann. der Chem. u. Pharm. 146, 37.

seiner Unbeständigkeit eine innere Verschiebung erfahren und so äthylsulfosaures Kalium erhalten werden.

Allerdings hat Warlitz[1]) durch vorsichtiges Versetzen von Schwefligsäure-Aethyläther mit kalter Kaliumhydratlösung ein Salz $\left[SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\right]$ erhalten, das mit äthylsulfosaurem Kalium in seinen Eigenschaften nicht übereinstimmt. Die Verbindung ist aber so unbeständig und so wenig untersucht, dass dieselbe wohl wenig Bedeutung für den Nachweis der Constitution der schwefligsauren Salze haben dürfte.

Das hypothetische Hydrat $SO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ kann zwei Chloride bilden: $SO\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$ und $SO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$, von denen nur das zweite bekannt ist; vom ersteren existirt hingegen die Aethylverbindung.

Wenn man auf den Schwefligsäure-Aethyläther Phosphorpentachlorid einwirken lässt, so erhält man neben Phosphoroxychlorid und Chloräthyl das Aethoxylthionylchlorür[2]) von der Zusammensetzung $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$:

$$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + PCl_5 = SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + POCl_3 + C_2H_5Cl.$$

Es siedet bei 122° C., wird durch Wasser unter Bildung von Schwefeldioxyd, Alkohol und Salzsäure:

$$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + H_2O = SO_2 + C_2H_5OH + HCl$$

zersetzt und zerfällt nach den Angaben von Geuther[3]) bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr in Chloräthyl und Schwefeldioxyd.

Mit dem Aethoxylthionylchlorür isomer ist das Aethylsulfosäurechlorid $C_2H_5SO_2Cl$[4]), welches bei 171° C. siedet und sich mit Wasser in Aethylsulfosäure und Salzsäure umsetzt:

$$C_2H_5SO_2Cl + H_2O = C_2H_5SO_2 . OH + HCl.$$

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. 143, 75.
[2]) Michaelis & Wagner. Deutch. chem. Ges. Ber. 1874, 1073.
[3]) Jenaische Zeitschrift für Med. und Naturw. 13, Supplementheft 1, 137.
[4]) Carius, Jahresberichte f. Chem. 1870, 727.

Weiter lässt sich das Chloratom im ebenbeschriebenen Chlorid durch den Aethoxylrest ersetzen und zwar geben: [1])

$$C_2H_5ONa + C_2H_5SO_2Cl = C_2H_5SO_2 \cdot OC_2H_5 + NaCl.$$

Der so entstehende Aethylsulfosäure-Aethyläther spaltet sich in Berührung mit Wasser in Aethylsulfosäure und Alkohol:

$$C_2H_5SO_2 . OC_2H_5 + H_2O = C_2H_5SO_2 . OH + C_2H_5OH.$$

Andererseits erhält man bei der Einwirkung von Thionylchlorür auf Alkohol den Schwefligsäure-Aethyläther [2]):

$$SOCl_2 + 2\,C_2H_5 . OH = SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,HCl,$$

der mit Wasser Schwefeldioxyd und Alkohol liefert:

$$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = SO_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Dass der Schwefligsäure-Aethyläther diese Constitution $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ besitzt, geht sowohl aus der Darstellungsweise desselben hervor, als auch daraus, dass er mit Phosphorpentachlorid zuerst in Aethoxylthionylchlorür $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$ und dann in Thionylchlorür $SOCl_2$ übergeht.

Die isomeren Verbindungen:

$$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix},\ C_2H_5SO_2 . Cl \quad \text{und}$$

$$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix},\ C_2H_5SO_2 . OC_2H_5$$

zeigen also ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach ein völlig verschiedenes Verhalten. Beim Behandeln mit Wasser tritt die Zusammengehörigkeit der Atomgruppen scharf hervor. Die der hypothetischen Säure $SO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ entsprechenden Chloride oder Aether spalten Schwefeldioxyd ab, dagegen die mit der hypothetischen Säure $HSO_2 . OH$ analog constituirten liefern wieder eine Verbindung mit der Gruppe $-(SO_2 . OH)$. Das Verhalten gegen Wasser ist sonach bei derartigen Verbindungen geeignet, um zu erkennen, ob eine Verbindung den Rest $-O . SO . OH$ oder $-SO_2 . OH$ enthält.

---

[1]) Derselbe. Jahresberichte f. Chem. 1870, 726.
[2]) Derselbe. Annal. d. Chem. und Pharm. 106, 334.

Es hat nun Kurbatow[1]) die wichtige Beobachtung gemacht, dass die Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber einen neutralen Aether liefert, der mit dem aus dem Thionylchlorür erhaltenen nicht identisch ist, sondern alle Eigenschaften des Aethylsulfosäure-Aethyläthers besitzt:

$$AgSO_2.OAg + 2C_2H_5J = C_2H_5SO_2.OC_2H_5 + 2AgJ.$$

Wenn man auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Kalium annehmen kann, die Bildung von äthylsulfosaurem Kalium sei erst die Folge einer Umlagerung, so ist die Entstehung des neutralen Aethers $C_2H_5SO_2.OC_2H_5$ aus dem schwefligsauren Silber mit Jodäthyl auf eine ähnliche Umlagerung nicht zurückführbar, denn aus dem schwefligsauren Silber könnte nur dann $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ entstehen, wenn das Salz $SO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix}$ constituirt wäre. Es entsteht aber $C_2H_5SO_2.OC_2H_5$, und die etwa zuerst gebildete Verbindung $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ würde sich ihren bekannten Eigenschaften nach unter den durch die Reaktion bedingten Umständen nicht zu $C_2H_5SO_2.OC_2H_5$ umsetzen.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber die Bildung von Aethylsulfosäure-Aethyläther als eine direkte betrachten und dem schwefligsauren Silber die Constitutionsformel $Ag.SO_2.OAg$ ertheilen muss. Hat nun das schwefligsaure Silber diese Constitution, so kommt sie nicht nur auch den übrigen Salzen zu, sondern man kann einigermassen bestimmt annehmen, dass wenn ein Hydrat H_2SO_3 in der Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser enthalten ist, das Hydrat nach der Formel $HSO_2.OH$ constituirt sein müsste.

In die Sauerstoffgruppe gehören bekanntlich ausser Schwefel auch Selen und Tellur. Es machen sich daher bei den entsprechenden Säuren dieser beiden letzten Elemente die gleichen Zweifel geltend, auch bei diesen Säuren stehen sich die Formeln gegenüber:

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 197 (Corresp.); Jahresber. für Chem. 1873, 648.

$$SeO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad SeO_2\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

$$TeO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad TeO_2\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

Diejenigen Verbindungen, von denen aus Rückschlüsse auf die Constitution der schwefligen Säure gezogen werden, sind für Selen und Tellur noch nicht bekannt und es lässt sich definitives für die in Rede stehenden Hydräte erst dann aussprechen, nachdem gelungen ist, solche Verbindungen zu erhalten, die einen ähnlichen oder gleichen Rückschluss gestatten.

Die dahingehenden Untersuchungen wurden von mir für Selen durchgeführt und es verbleibt noch dieselben auf Tellur auszudehnen.

Einwirkung von Jodäthyl auf selenigsaures Kalium.

Zunächst war wichtig zu untersuchen, ob sich die selenigsauren Salze ähnlich wie die schwefligsauren zu Jodäthyl verhalten.

Eine concentrirte wässrige Lösung von selenigsaurem Kalium, erhalten durch Neutralisation von seleniger Säure[1]) mit Kali wurde mit Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschlossen, diese auf 150° C. 24 Stunden erwärmt, der Inhalt dann in einen Scheidetrichter gebracht, und die untere Schicht destillirt. Die Flüssigkeit siedete constant bei 72° C.; es war noch unverändertes Jodäthyl. In

[1]) Das Selendioxyd stellte ich durch Lösen von Selen in Salpetersäure dar und kann die Beobachtung von Wohlwill, dass beim Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure und des Wassers die Erstarrung unter heftigem Stoss erfolgen kann, was weder von J. Thomsen noch von Topsoë bemerkt wurde (Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie V. 1, 802), bestätigen. Erhitzt man nämlich stark genug, um nach dem fast vollständigen Austreiben der Salpetersäure den Retorteninhalt flüssig zu erhalten, so tritt beim Erkalten die Erstarrung plötzlich unter Detonation ein.

der wässrigen Flüssigkeit liess sich keine organische Substanz nachweisen.

Der gleiche Versuch wurde nun bei 210° wiederholt, wobei die augenscheinlichste Veränderung stattgefunden hatte. Der vorher farblose Röhreninhalt war fast schwarz von freigewordenem Jod, und eine reichliche Menge Selen hatte sich als ein Skelett ausgeschieden. Beim Oeffnen der Glasröhre zeigte sich starker Druck; in der Flüssigkeit liess sich Alkohol und Jodkalium nachweisen, während die Prüfung auf Selensäure und auf Essigsäure negatives Resultat ergab.

Das selenigsaure Kalium hatte demnach unter vollständigem Zerfall oxydirend auf Jodäthyl eingewirkt, welcher Vorgang etwa in nachstehender Weise erfolgt sein kann:

$$K_2SeO_3 + 2C_2H_5J = 2KJ + Se + (C_2H_5)_2 + O_3;$$
$$(C_2H_5)_2 + O + H_2O = 2C_2H_5OH$$
$$4C_2H_5J + 2O + 2H_2O = 4C_2H_5OH + 2J_2.$$

Demnach ist bei dieser Reaktion das Verhalten der Selenverbindung ein anderes, als das der entsprechenden Verbindung des Schwefels.

Um die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte zu vermeiden, wurde der Versuch dahin modificirt, dass an Stelle von Jodäthyl Benzylchlorid in Anwendung kam.

Einwirkung von Benzylchlorid auf selenigsaures Kalium.

Eine concentrirte wässrige Lösung von selenigsaurem Kalium wurde mit Benzylchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Schon bei 180° C. zeigte sich eine starke Selenausscheidung, die bei 200° C. noch bedeutender wurde. Das Benzylchlorid war jetzt ganz dunkel gefärbt, während die noch farblose wässrige Lösung eine schöne Krystallisation kleiner Prismen zeigte. In der Röhre herrschte nur ganz geringer Druck und das entweichende Gas erinnerte dem Geruche nach an bittere Mandeln. Die Re-

duktion des Salzes zu freiem Selen hatte, wie es schien, auch hier zur Folge gehabt, dass der dabei freiwerdende Sauerstoff oxydirend auf das Benzylchlorid unter Bildung von Benzaldehyd eingewirkt hatte. Das Benzaldehyd geht bekanntlich durch Aufnahme von Sauerstoff leicht in Benzoësäure über, diese liess sich desshalb gleichfalls vermuthen, umsomehr, da die Flüssigkeit saure Reaktion zeigte.

Zur näheren Untersuchung wurde der Inhalt der Röhre in den Scheidetrichter gebracht, die untere wässrige von der oberen Flüssigkeit getrennt, und nun beide Theile für sich weiter behandelt.

Die wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb ein schwach rothgefärbtes Salz, welches in wenig heissem Wasser gelöst, beim Erkalten kleine Hexaëder von Chlorkalium ausschied. Beim längeren Stehen schossen kleine selenhaltige Prismen an, die als ein Doppelsalz von Chlorkalium und selenigsaurem Kalium erkannt wurden.

Der im Scheidetrichter gebliebene Theil des Röhreninhaltes wurde in eine Retorte gebracht und hier wiederholt mit Wasser destillirt; die drei Substanzen: Benzylchlorid, Benzaldehyd und Benzoësäure gehen bekanntlich mit den Wasserdämpfen in das Destillat über.[1])

Das beim Destilliren mit Wasserdämpfen erhaltene stark saure Destillat wurde zur Bindung der Benzoësäure mit Kalkmilch versetzt, darauf das Benzaldehyd und Benzylchlorid mit Aether aufgenommen und nun das Bittermandelöl an saures schwefligsaures Kalium gebunden, wobei Benzylchlorid noch allein in ätherischer Lösung zurückblieb.

Die Benzoësäure befand sich als Calciumsalz in wässriger Lösung neben überschüssiger Kalkmilch, und konnte daraus leicht rein erhalten werden.

Die Verbindung des Bittermandelöls mit saurem schwefligsaurem Kalium wurde durch Erhitzen mit ver-

---

[1]) In der Retorte blieb eine ölartige Masse zurück, die sich mit Wasser selbst beim Kochen nicht mischte. Sie wurde in Aether gelöst und destillirt. Zuletzt bei über 300° C. siedet eine farblose Flüssigkeit, die sich selbst im Kohlensäurestrom beim Austritt aus dem Destillirkölbchen in die Kühlröhre unter Selenabscheidung zersetzte und deren Menge für eine weitere Untersuchung zu gering war.

dünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler zersetzt, bis alles Schwefeldioxyd ausgetrieben war und dann das abgeschiedene Bittermandelöl mit Wasserdämpfen destillirt.

In dieser Weise erhielt ich eine verhältnissmässig reichliche Menge von Benzoësäure, wie auch von Bittermandelöl.

Die Einwirkung war auch hier in der Weise erfolgt, dass die selenige Säure durch Zerfall oxydirend auf die organische Verbindung eingewirkt hatte. Will man diesen Vorgang durch Gleichungen zum Ausdruck bringen, so kann er etwa in nachstehender Weise aufgefasst werden:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + K_2SeO_3 = 2\,KCl + 2\,C_6H_5COH + H_2O + Se$$

$$2\,C_6H_5COH + K_2SeO_3 = 2\,C_6H_5CO\,.\,OK + H_2O + Se,$$

und will man einer Vermuthung Raum lassen, so könnte die in der Anmerkung erwähnte hochsiedende Verbindung vielleicht die Zusammensetzung $(C_6H_5CH_2)_2Se$ haben und nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$4\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,K_2SeO_3 = 4\,KCl + 2\,C_6H_5COOH + Se + (C_6H_5CH_2)_2Se + 2\,H_2O.$$

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass in dem selenigsauren Kalium der Sauerstoff zu lose am Selen gebunden ist, um im Stande zu sein, in der Weise wie die entsprechende Schwefelverbindung reagiren zu können.

Es erschien mir nun zur Erlangung einer Vorstellung von der Constitution der selenigen Säure zweckmässig einen anderen Weg einzuschlagen. Wie ich in der Einleitung hervorgehoben habe, entsteht durch Einwirkung von Alkohol oder Natriumalkoholat auf Thionylchlorür ein Aether, der völlig von dem verschieden ist, der durch Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber entsteht. Es war von Interesse zu untersuchen, ob dem entsprechend das Einwirkungsprodukt von Alkohol oder Natriumalkohol auf Selenylchlorid identisch oder verschieden mit dem von Jodäthyl auf selenigsaures Silber sein würde.

Ich beschreibe jetzt diese Einwirkungen, auch die des Alkohols auf Selenylchlorid, obgleich dieselbe nicht zu dem gewünschten Aether, sondern zu dem Aetherchlorid geführt hat.

Einwirkung von Alkohol auf Selenylchlorid.

Es wurden in eine Retorte mit 120 Gr. absolutem Alkohol nach und nach 20 Gr. Selenylchlorid[1]) eingetragen, wobei schwache Erwärmung auftrat. Nach halbstündigem Digeriren im Wasserbad am Rückflusskühler wurde ein Theil des Alkohols überdestillirt und der Rückstand im Kohlensäurestrom fraktionirt, wobei ich bei 175° C. ein röthliches Destillat erhielt, welches für sich aufgefangen und zwei Stunden im ganz trockenen Kohlensäurestrom auf ca. 100° C. erwärmt, nachstehende Resultate bei der Analyse lieferte:

0,4362 Gr. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2166 Gr. CO_2 und 0,01124 Gr. H_2O.

1,0345 Gr. Substanz mit Wasser zersetzt und mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,8744 Gr. AgCl.

Berechnet für $SeO(OC_2H_5)Cl$:		Gefunden:
C	13,675	13,55
H	2,85	2,865
Cl	20,22	20,90

Dieses Chlorid ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, die durch minimale Menge gelösten Selens röthlichgelb erscheint und sich an feuchter Luft unter Entweichen von Salzsäuredämpfen zersetzt. Es siedet bei 175° C. (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung und Abspaltung von Selen, wobei geringe Mengen Salzsäure mit überdestilliren, die bei 100° C. und durchgehendem Kohlensäurestrom aus dem Destillat fast vollkommen entfernt

---

[1]) Es wurde durch Erhitzen der äquivalenten Mengen Selendioxyd und Selentetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr (Weber, Pogg. Ann. 118, 615) erhalten. Die Darstellung von Selentetrachlorid (Graham-Otto's Lehrbuch der Chem. V. 1, 790) durch Leiten von Chlor über erhitztes Selen, das sich in einer Retorte mit angefügter Vorlage befand, gab beinahe die theoretische Ausbeute, während die durch Eintragen von Selendioxyd zu Phosphorpentachlorid sich als umständlicher erwies und grösserer Vorsicht bedurfte.

werden können. In der Kältemischung erstarrt die Flüssigkeit zu weissen Nadeln, die bei 10° C. (uncorr.) wieder schmelzen.

Auf 200° C. für sich im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, zerfällt die Verbindung nach und nach in Selen, Sauerstoff und Chloräthyl, wobei der freiwerdende Sauerstoff auf weitere Moleküle in der Art einwirkt, dass sich unter Abscheidung von Salzsäure organische Oxydationsprodukte bilden, deren Natur jedoch wegen der geringen Menge nicht genau erkannt werden konnte.

Das Selendioxyd addirt nach den Untersuchungen von H. Ditte[1]) in verschiedenen Verhältnissen Salzsäuregas; es erschien desshalb möglich, dass auch Chloräthyl unter denselben Umständen aufgenommen werde.

Betrachtet man nun das eben beschriebene Chlorid $SeO.OC_2H_5Cl$, so bemerkt man sogleich, dass es die Elemente von Selendioxyd und Chloräthyl enthält. Würde daher ein Mol. Selendioxyd ein Mol. Chloräthyl aufnehmen, so entstünde entweder dieselbe Verbindung oder eine isomere davon.

Um zu ermitteln, ob eine solche Addition stattfindet, wurde mit Wasser und Natronlauge gewaschenes und mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Chloräthyl bei gewöhnlicher Temperatur zu festem Selendioxyd geleitet, allein selbst nach Stunden zeigte sich keine Veränderung, die auch dann nicht eintrat, als ich das Selendioxyd in eine Kältemischung brachte und das verdichtete Chloräthyl mit dem Selendioxyd im zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit auf 145° C. erhitzte.

Eine direkte Addition dieser beiden Substanzen lässt sich demnach nicht ermöglichen.

Während absoluter Alkohol im Stande ist im Thionylchlorür beide Chloratome durch die Aethoxylgruppe zu ersetzen, vermag der Alkohol dies bei der entsprechenden Selenverbindung nicht, sondern in diesem Falle tritt nur an Stelle des einen Chloratoms das Radical C_2H_5O — unter Bildung von Aethoxylselenylchlorid:

$$C_2H_5OH + SeO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} = SeO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + HCl.$$

[1]) Compt. rend 83, 56 & 223; Ann. chim. phys. (5) 10, 82.

Dieses Chlorid entspricht dem in der Einleitung erwähnten Aethoxylthionylchlorür $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$.

Bekanntlich ist das Vereinigungsstreben des Natriums zu Chlor grösser als das des Wasserstoffes. Es war daher vorauszusehen, dass Natriumalkoholat weit leichter als Alkohol auf Selenylchlorid wirken würde.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Selenylchlorid.

Eine verdünnte ätherische Lösung von Selenylchlorid liess ich langsam zu der berechneten Menge von trockenem Natriumalkoholat fliessen, verband die verwendete Retorte mit einem Rückflusskühler und digerirte so lange im Oelbad bis der Kuchen von Natriumalkoholat völlig zerfallen war. Alsdann wurde die ätherische Lösung vom gebildeten Chlornatrium abgegossen und im Kohlensäurestrom fraktionirt. Das zwischen 180—185° C. erhaltene Destillat wurde für sich aufgefangen und noch zwei Stunden auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom erwärmt. Auf diese Weise resultirte eine farblose Flüssigkeit, die beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd folgende Zahlen lieferte:

0,2342 Gr. Substanz gaben 0,2265 Gr. CO_2 und 0,1148 Gr. H_2O.

Berechnet für $SeO(OC_2H_5)_2$:		Gefunden:
C	25,946	26,37
H	5,41	5,44

Es war vorauszusehen, dass sich derjenige neutrale Aether der selenigen Säure gebildet hatte, welcher zwei Aethoxylgruppen besitzt und sich daher durch Wasser in Alkohol und selenige Säure zersetzen müsste. Um den sichersten Beweis für diese Zersetzung zu haben,

wurde das Selen nicht als solches quantitativ bestimmt, sondern als Selendioxyd.

Zu dem Ende wurde eine gewogene Menge Substanz mit Wasser zersetzt und in einem gewogenen Destillirkölbchen zur Trockene gebracht, dann der Rückstand in die Höhe sublimirt und gewogen.

0,679 Gr. Substanz in angegebener Weise behandelt gaben 0,4066 Gr. SeO_2.

Berechnet für $SeO(OC_2H_5)_2$:		Gefunden:
SeO_2	60,00	59,882

Diese Selenverbindung ist eine dickliche farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Mit absolutem Alkohol und mit absolutem Aether mischt sie sich, während sie mit Wasser in Alkohol und selenige Säure zersetzt wird:

$$SeO(OC_2H_5)_2 + H_2O = SeO_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Sie hat bei $16^1/_2{}^0$ C. das spezifische Gewicht 1,49 (uncorr.), erstarrt in der Kältemischung nicht und siedet bei 183—185° C. (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung in Selen und eine kohlenstoffreichere Verbindung (vielleicht etwas Selenäthyl), welche mit überdestillirt. Es fallen daher beim Verbrennen des Destillates die Daten im Bezug auf den Kohlenstoffgehalt zu hoch aus.

Ich erhielt aus dem Destillate beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd:

A. bei einfach wiederholter Destillation:

I. 0,2638 Gr. Substanz gaben 0,2675 Gr. CO_2 und 0,1494 Gr. H_2O.

II. 0,3215 Gr. Substanz gaben 0,3254 Gr. CO_2 und 0,1734 Gr. H_2O.

B. bei mehrfach wiederholter Destillation.

III. 0,2385 Gr. Substanz gaben 0,2368 Gr. CO_2 und 0,1216 Gr. H_2O.

Berechnet für $SeO(OC_2H_5)_2$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	25,946	27,66	27,6	27,08
H	5,41	6,29	5,98	5,66

Die weitere Reinigung wird, wie bereits bei der Darstellung hervorgehoben ist, in der Art bewerkstelligt, dass man durch die etwa auf 100° C. erwärmte Substanz ganz trockene Kohlensäure leitet.

Im zugeschmolzenen Rohr über 200° C. erhitzt zerfällt die Verbindung langsam unter Abscheidung von Selen und Bildung von Alkohol neben Oxydationsprodukten, die wegen der geringen Menge nicht fest bestimmt werden konnten.

Es verblieb nun andererseits zu untersuchen, zu welcher Verbindung das Silbersalz mit Jodäthyl führt, denn die Reaktion konnte nach einer der beiden Gleichungen:

$$SeO_2\begin{matrix}Ag\\OAg\end{matrix} + 2\,C_2H_5J = SeO_2\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,AgJ$$

$$SeO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix} + 2\,C_2H_2J = SeO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,AgJ$$

verlaufen, so dass der erhaltene Aether massgebend für die Constitution des selenigsauren Silbers werden musste.

Einwirkung von Jodäthyl auf selenigsaures Silber.

Das bei 100° C. getrocknete selenigsaure Silber wurde in einer Glasröhre mit überschüssigem Jodäthyl eingeschlossen und im Wasserbad sechs Stunden auf 85° C. erwärmt. Dabei trat eine Gelbfärbung des Salzes ein, bedingt durch die Bildung von Jodsilber. Die Röhre wurde geöffnet, die Flüssigkeit abgegossen und destillirt. Nachdem das überschüssige Jodäthyl übergegangen, stieg das Thermometer rasch auf 180—185° C., bei welcher Temperatur eine röthliche Flüssigkeit erhalten wurde, die im Kohlensäurestrom 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bei der Analyse nachstehende Zahlen ergeben hat:

0,1692 Gr. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,1625 Gr. CO_2 und 0,084 Gr. H_2O.

Berechnet für $SeO_3(C_2H_5)_2$:		Gefunden:
C	25,946	26,19
H	5,41	5,51

Obgleich die so erhaltene Substanz den Geruch des bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Selenylchlorid erhaltenen Aethers nur schwach zeigte, so erschien es doch den anderen physikalischen Eigenschaften zu Folge als nicht unwahrscheinlich, dass die beiden auf verschiedenem Weg erhaltenen Aether identisch seien.

Um hierin Gewissheit zu erlangen, führte ich auch bei diesem Aether die oben angedeutete Selendioxydbestimmung aus, welche die Vermuthung bestätigte.

0,9095 Gr. Substanz gaben mit Wasser zersetzt 0,5407 Gr. SeO_2.

Berechnet für $SeO_3(C_2H_5)_2$:		Gefunden:
SeO_2	60,00	59,45

Dieser Ester ist eine farblose Flüssigkeit und wird bei dieser Darstellungsweise durch Aufnahme geringer Mengen Jod röthlich erhalten. Er siedet bei 183—185° C. (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Selen, hat bei $16^1/_2{}^0$ C. das specifische Gewicht 1,49 und zersetzt sich mit Wasser in Alkohol und selenige Säure.

Wie aus diesen Eigenschaften hervorgeht, sind die auf beide Methoden erhaltenen Aethyläther identisch. Da nun der aus Natriumalkoholat und Selenylchlorid erhaltene Aether seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften zufolge zweifellos die Constitution $SeO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ besitzt, so muss diese Constitution auch dem aus dem selenigsauren Silber dargestellten zukommen.

Bei dieser Auffassung ist Aethyl durch Sauerstoff an Selen gebunden, und da bei der Darstellung:

$$SeO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix} + 2\,C_2H_5J = SeO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,AgJ$$

je ein C_2H_5 an Stelle von Ag tritt, so lässt sich schliessen, dass auch beide Silberatome durch Sauerstoff an Selen gebunden waren. Das heisst nichts anderes, als die Con-

stitutions-Formel des Silbersalzes der selenigen Säure ist $SeO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix}$, woraus der Schluss nahe liegt, dass die Atome in der freien Säure in analoger Weise $SeO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ geordnet sind.

Natürlich ist nicht ausgeschlossen, dass es auch eine Säure $HSeO_2 . OH$ geben kann, die jedoch noch nicht bekannt ist, wie auch noch keine den Sulfosäuren entsprechende Selenverbindungen dargestellt sind.

Wohl aber haben die Untersuchungen zu dem Schluss geführt, dass die von mir untersuchte selenige Säure sich vollkommen verschieden von der schwefligen Säure verhält, dass sie, die selenige Säure, eine Dihydroxylverbindung ist.

Einwirkung phenylirter Sauerstoff- und Chlorverbindungen aufeinander.

Bei Gelegenheit der Einwirkung von Phosphorchloriden auf die Säuren des Phosphors fand Geuther 1873[1]) dass bei der Behandlung der phosphorigen Säure mit Phosphorpentachlorid oder mit Phosphoroxychlorid leicht Phosphorchlorür entsteht und zwar nach den beiden Gleichungen:

I. $3\,PCl_5 + P(OH)_3 = PCl_3 + 3\,POCl_3 + 3\,HCl$

II. $3\,POCl_3 + 2\,P(OH)_3 = 3\,PO_3H + 2\,PCl_3 + 3\,HCl.$

Geuther schloss in Folge der Annahme, dass sich das Phosphorchlorür aus der phosphorigen Säure gebildet habe, auf eine Trivalenz des Phosphors in der fraglichen Säure.

Zu einer solchen Annahme fehlt jedoch der zwingende Grund. Es hat bereits Michaelis 1874[2]) darauf hingewiesen, dass die erste Umsetzung für die Constitution der Säure keine Entscheidung bringen könne, indem er die beiden Gleichungen:

I. $P(OH)_3 + 3\,PCl_5 = PCl_3 + 3\,POCl_3 + 3\,HCl$ und

II. $OPH(OH)_2 + 3\,PCl_5 = OPCl_3 + 2\,POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$

einander gegenüberstellte, welche bei Annahme verschiedener Constitution der phosphorigen Säure zu gleichen Resultaten führen. Ebenso ist möglich, dass bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die phosphorige Säure das sich bildende Phosphorchlorür nicht aus der phosphorigen Säure, sondern aus dem Phosphoroxychlorid durch Reduktion[3]) entsteht. Also auch hier lassen sich wieder zwei Gleichungen:

---

[1]) Jahresber. f. Ch. 1873, 228; Journ. f. prakt. Ch. [2] 8,359; Jenaische Zeitschr. f. Med. und Naturw. 7, 386.

[2]) A. Michaelis und J. Ananoff. Jahresber. für Chem. 1874, 226; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1688 und Michaelis. Liebig's Ann. d. Chem. 181, 313.

[3]) Es mag etwas unwahrscheinlich klingen, dass sich das beständige Phosphoroxychlorid reduciren lasse; nachdem jedoch

I. $3\,POCl_3 + 2\,P(OH)_3 = 3\,PO_2.OH + 2\,PCl_3 + 3\,HCl$ und
II. $3\,POCl_3 + 2\,HPO(OH)_2 = 2\,PO_2OH + PO_2OH + 2PCl_3 + 3\,HCl$;
denn: $2\,POCl_3 + 2\,HPO(OH)_2 = 2H_2O + 2PO_2.OH + 2PCl_3$
$POCl_3 + 2\,H_2O = PO_2.OH + 3\,HCl$

entwickeln, welche ungezwungen zu den beobachteten Endresultate führen.

Derselbe[1]) hat sich entschieden dahin erklärt, dass in der phosphorigen Säure fünf Affinitäten des Phosphors gesättigt seien, zu welcher Annahme ihn chemische Umsetzungen führten. Während nämlich die oben erwähnte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphorige Säure (Geuther) nichts Bestimmtes über die Constitution der Säure auszusagen vermochte, wurde das Verhältniss dadurch ein anderes, dass Michaelis mit zum Theil phenylirten Substanzen arbeitete, wobei wesentlich war, wohin das Radical nach der Einwirkung getreten war.

Michaelis[2]) liess Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure einerseits und Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure andererseits einwirken.

Je nach der Constitution der phosphenyligen oder der phosphorigen Säure konnten die Reaktionen nach den jeweils beiden Gleichungen:

$P(OH)_2C_6H_5 + 2\,PCl_5 = PCl_2C_6H_5 + 2\,POCl_3 + 2HCl$ oder
$OPH(OH)C_6H_5 + 2\,PCl_5 = OPCl_2C_6H_5 + POCl_3 + PCl_3 + 2\,HCl$ und
$P(OH)_3 + 3\,PCl_4C_6H_5 = PCl_3 + 3\,POCl_2C_6H_5 + 3HCl$ oder
$OPH(OH)_2 + 3\,PCl_4C_6H_5 = OPCl_3 + 2\,POCl_2C_6H_5 + PCl_2C_6H_5 + 3\,HCl$

verlaufen. Die in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen bestätigten diejenigen Gleichungen, bei denen der Phosphor in den Säuren fünfwerthig auftritt.

B. Reinitzer und H. Goldschmidt (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1880, 845) gefunden haben, dass Phosphoroxychlorid durch verschiedene Metalle im feinvertheilten Zustand z. B. durch Silber und Eisen theilweise, durch Quecksilber sogar fast vollkommen zu Phosphorchlorür beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr reducirt werden kann, wird wohl ein solcher Zweifel fallen müssen.

[1]) Michaelis & Ananoff. Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1688; Jahresber. der Chem. 1874, 226 und 857 und Michaelis. Liebig's Annalen der Ch. 181, 318.

[2]) Liebig's Annalen der Chem. 181, 314 und 316.

Diese Abhandlung blieb nicht ohne Erwiderung. Geuther 1876[1]) machte darauf aufmerksam, dass Phosphorpentachlorid nicht immer auf Hydroxylverbindungen in der Weise einwirkt, dass unter Salzsäureentwicklung und durch Umwandlung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid das der Hydroxylverbindung entsprechende Chlorid sich bildet. Er zeigte[2]) durch seine Einwirkungen von Phosphorpentachlorid auf Phosphoräthoxylchlorid und auf den Phosphorigsäure-Aethyläther, welche nach den beiden Gleichungen:

$$PCl_5 + P(OC_2H_5)Cl_2 = POCl_3 + PCl_3 + C_2H_5Cl$$
$$3PCl_5 + 2P(OC_2H_5)_3 = 3PO(OC_2H_5)Cl_2 + 2PCl_3 + 3C_2H_5Cl$$

vor sich gehen, dass sich das Phosphorpentachlorid mitunter wie ein Gemisch von $PCl_3 + Cl_2$ verhält, besonders dann, wenn Abkömmlinge des dreiwerthigen in den fünfwerthigen Phosphor übergehen.

Die Eigenthümlichkeit des Verhaltens des Phosphorpentachlorids zu den Aethoxylverbindungen des dreiwerthigen Phosphors übertrug Geuther auf die analogen Hydroxylverbindungen und fasste die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit phosphenyliger Säure in nachstehender Weise auf:

$$\overset{III}{P(C_6H_5)(OH)_2} + PCl_3.Cl_2 = \overset{V}{OP(C_6H_5)Cl}.OH + PCl_3 + HCl$$
$$\overset{V}{OP(C_6H_5)Cl}.OH + PCl_5 = \overset{V}{OP(C_6H_5)Cl_2} + POCl_3 + HCl$$
$$\overline{\overset{III}{P(C_6H_5)(OH)_2} + 2PCl_5 = PCl_3 + 2HCl + \overset{V}{OP(C_6H_5)Cl_2} + POCl_3}.$$

Bekanntlich zerfällt das Phosphenyltetrachlorid beim Erhitzen leicht in das Dichlorid und Chlor; dies veranlasste Geuther bei der Einwirkung von diesem Tetrachlorid auf die phosphorige Säure gleichfalls eine Einzelwirkung von Chlor anzunehmen und den Vorgang folgendermassen zum Ausdruck zu bringen:

$$P(OH)_3 + P(C_6H_5)Cl_2.Cl_2 = PO(OH)_2Cl + P(C_6H_5)Cl_2 + HCl$$
$$PO(OH)_2Cl + 2P)C_6H_5)Cl_4 = POCl_3 + 2PO(C_6H_5)Cl_2 + 2HCl$$
$$P(OH)_3 + 3P(C_6H_5)Cl_4 = POCl_3 + 3PO(C_6H_5)Cl_2 + P(C_6H_5)Cl_2 + 3HCl.$$

[1]) Jahresber. d. Chem. 1876, 200; Jenaische Zeitschr. für Med. und Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft 116.
[2]) Jahresber. der Chem. 1876, 206.

Die Auffassung, dass PCl_5 wie ein Gemisch von Phosphorchlorür und Chlor wirkt, lässt sich in einfacherer Weise für Erklärung dieser beiden Reaktionen verwenden, als es Geuther in eben beschriebener Weise gethan hat.

Nach den Versuchen von Gustavson[1]) wirkt unter gewissen Verhältnissen Brom auf phosphorige Säure in der Weise ein, dass sich Metaphosphorsäure und Bromwasserstoffsäure bilden:

$$H_3PO_3 + Br_2 = HPO_3 + 2\,HBr.$$

Es liegt die Vermuthung nahe, dass unter beschränkten Verhältnissen auch Chlor in gleicher Weise wirkt. Wir kommen bei dieser Annahme zu der einfachen Formel $H_3PO_3 + Cl_2 = HPO_3 + 2\,HCl$. Da sich nach den Untersuchungen von Geuther Phosphorpentachlorid oft wie ein Gemisch von Phosphorchlorür und Chlor verhält, so lässt sich dieses Gemisch an Stelle von Chlor in die Gleichung einführen und man kommt zu der Umsetzung

$$H_3PO_3 + PCl_3 . Cl_2 = HPO_3 + PCl_3 + 2\,HCl.\ ^2)$$

Diese benutzend kann man die Einwirkungen von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure und von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure in folgender Weise zum Ausdruck bringen:

$$C_6H_5PH_2O_2 + PCl_3.Cl_2 = C_6H_5PO_2 + PCl_3 + 2HCl$$
$$C_6H_5PO_2 + PCl_5 = C_6H_5POCl_2 + POCl_3$$
$$\overline{C_6H_5PH_2O_2 + 2PCl_5 = PCl_3 + C_6H_5POCl_2 + POCl_3 + 2HCl}$$

und

$$H_3PO_3 + C_6H_5PCl_2.Cl_2 = HPO_3 + C_6H_5PCl_2 + 2HCl$$
$$HPO_3 + 2C_6H_5PCl_4 = POCl_3 + 2C_6H_5POCl_2 + HCl$$
$$\overline{H_3PO_3 + 3C_6H_5PCl_4 = C_6H_5PCl_2 + POCl_3 + 2C_6H_5POCl_2 + 3HCl.}$$

Um zu untersuchen, ob wirklich derartige Auffassungen zulässig erscheinen, habe ich die Einwirkungen von Säuren des Phosphors auf phenylirte Chloride desselben und anderseits von Chloriden des Phosphors auf phenylirte Säuren desselben studirt.

---

[1]) N. Petersb. Akad. Bull 11, 299.
Jahresber. für Chem. 1867, 139.

[2]) Nach dieser Gleichung wirken, wie Geuther gezeigt hat, diese beiden Substanzen zwar nicht ein, indem die vielleicht gebildete Metaphosphorsäure sogleich durch Phosphorpentachlorid in Oxychlorid übergeführt wird, als Uebergangsgleichung ist sie aber wohl zulässig.

Bevor ich zu den eigenen Untersuchungen überging, unternahm ich die Wiederholung einiger oben angeführter Einwirkungen.

Zum Nachweis, dass in der phosphorigen Säure ein Wasserstoffatom am Phosphor direkt gebunden sei, benutzte Michaelis unter anderen auch die Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure. Er stellte dafür die beiden Gleichungen:

I. $P(OH)_3 + 3PCl_4C_6H_5 = PCl_3 + 3POCl_2C_6H_5 + 3HCl$

II. $OPH(OH)_2 + 3PCl_4C_6H_5 = OPCl_3 + 2POCl_2C_6H_5 + 3HCl + PCl_2C_6H_5$

gegenüber und bestätigte die zweite durch den Versuch.

Als Wiederholung wurden, ganz wie dort[1]) angegeben, 10 Gr. Phosphorchlorür mit Wasser zersetzt und im Kohlensäurestrom zur Trockene eingedampft. Alsdann wurden 54 Gr. Phosphenyltetrachlorid zugesetzt und am umgekehrten Kühler erwärmt.

Die nachherige Fraktionirung ergab von 100—120° 8 Gr. Phosphoroxychlorid, welches jedoch mit Wasser und Quecksilberchlorid einen schwachen Niederschlag lieferte und der nachherigen Analyse nach 0,5 Gr. Phosphorchlorür enthielt; zwischen 180—240° C. ging im Verhältniss nur wenig über, während bei constant 260° C. eine reichliche Menge Phosphenyloxychlorid erhalten wurde. Das mittlere Destillat gab mit Eisenchlorid starke Reaktion auf Phosphenylchlorid.

Die Wiederholung hat ergeben, dass, obwohl sich geringe Mengen (0,5 Gr.) Phosphorchlorür gebildet haben, doch die Reaktion nach der Gleichung II. vor sich gegangen ist; denn da die Gleichung I. 15 Gr. Phosphorchlorür verlangen würde und weiter unten durch Versuche nachgewiesen wird, dass Phosphenylchlorid auf Phosphoroxychlorid etwas reducirend einwirkt, so kann die geringe Menge Phosphorchlorür, welche beobachtet wurde, auf diesen Umstand zurückgeführt werden.

Umgekehrt wurde von Michaelis zur Begründung der Fünfwerthigkeit des Phosphors in der phosphenyligen Säure die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure studirt, indem er es als massgebend bezeichnete, nach welcher der beiden Gleichungen:

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 181, 316.

I. $P(OH)_2C_6H_5 + 2PCl_5 = PCl_2C_6H_5 + 2POCl_3 + 2HCl$
II. $OPH(OH)C_6H_5 + 2PCl_5 = OPCl_2C_6H_5 + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl$

die Reaktion erfolgte.[1])

Als Wiederholung setzte ich zu 5 Gr. völlig trockener phosphenyliger Säure in einem Kölbchen 15 Gr. Phosphorpentachlorid, was, da die Säure geschmolzen war, mit einem Mal und ohne Abkühlung geschehen konnte. Es wurde nun am umgekehrten Kühler erhitzt, um die Salzsäure auszutreiben.

Die rückständige Flüssigkeit betrug 18 Gr., deren Fraktionirung nachstehende Resultate lieferte:

Von 85—90° C. 4 Gr. Flüssigkeit, die mit Wasser und Quecksilberchlorid versetzt einen starken Niederschlag von Calomel lieferte; Phosphorchlorür.

Von 100—110° C. 4½ Gr., die mit Wasser zersetzt auf Zusatz von Magnesiasolution starke Reaktion auf Phosphorsäure lieferte; Phosphoroxychlorid.

Von 220—240° C. 3 Gr., welche mit Eisenchlorid starke Reaktion gab; Phosphenylchlorid.

Von 250—260° C. 2½ Gr. Phosphenyloxychlorid. Es bildet sich also bei dieser Reaktion auch etwas Phosphenylchlorid, ebenso wie bei der vorhergehenden etwas Phosphorchlorür entsteht. Danach scheint es als ob der Hauptsache nach zwar die Reaktion nach den Gleichungen II., die der Annahme fünfwerthigen Phosphors in der phosphorigen und phosphenyligen Säure entsprechen, verlaufen, geringe Mengen aber nach den Gleichungen I. reagiren.

---

[1]) Michaelis. Liebig's Ann. d. Chem. 181, 314.

Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Metaphosphorsäure.

Sollte die oben entwickelte Gliederung der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf die phosphorige Säure eine Berechtigung haben, so war zu vermuthen,

dass das Tetrachlorid auf die Metaphosphorsäure nach der dort verlangten Weise:

$$HPO_3 + 2\,C_6H_5PCl_4 = POCl_3 + 2\,C_6H_5POCl_2 + HCl$$

reagiren würde.

Es kamen 10 Gr. Phosphenyltetrachlorid in einem Kölbchen am umgekehrten Kühler mit 2 Gr. (1,6 Gr. ist die berechnete Menge) Metaphosphorsäure, durch Zersetzen von Phosphorsäureanhydrid mit Wasser dargestellt, zusammen. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, jedoch begann sie bereits beim Anwärmen und ging unter Aufschwellen der Metaphosphorsäure zu Ende und zwar lieferte sie neben Flüssigkeiten eine schwammige, zähe Masse.

Auf 10 Gr. Tetrachlorid berechnet sich für die entweichende Salzsäure eine Gewichtsabnahme von 0,71 Gr. Die beobachtete Gewichtsabnahme betrug 1 Gr. und erhalten wurden an Flüssigkeit 7 Gr., an fester Masse 4 Gr. Die Destillation lieferte bei 110° C. 2 Gr. Flüssigkeit, welche sich als Phosphoroxychlorid erwies und keine Reaktion auf Phosphorchlorür gab; bei 260° C. 5 Gr. Phosphenyloxychlorid. Obige Gleichung verlangt 3 Gr. Phosphoroxychlorid und 8 Gr. Phosphenyloxychlorid. Die 4 Gr. Rückstand wurden mit Benzol abgewaschen. Es hinterblieb so eine Substanz, die an der Luft wie Metaphosphorsäure zerfliesslich ist, in wässeriger Lösung mit Silbernitrat und mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag hervorbringt und auf dem Platinblech erhitzt, sich schwärzt, wahrscheinlich in Folge eines geringen Gehaltes an Phosphenylsäure.

Es wird demnach die oben ausgesprochene Vermuthung durch den Versuch bestätigt.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf phosphenylige Säure.

Wie oben angeführt, fand Geuther, dass Phosphoroxychlorid auf phosphorige Säure nach der Gleichung:

$$3\,POCl_3 + 2\,PO_3H_3 = 3\,PO_3H + 2\,PCl_3 + 3\,HCl$$

einwirkt.

Zur Wiederholung kamen dem verlangten Verhältniss entsprechend 23 Gr. Phosphoroxychlorid und 8,2 Gr. phosphorige Säure in ein Kölbchen mit Rückflusskühler. Es wurde erwärmt bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Die Gewichtsabnahme des Apparates betrug 7 Gr. Beim Destilliren gingen 11 Gr. Flüssigkeit über, deren Siedepunkt und Reaktionen auf Phosphorchlorür hinwiesen. Als Rückstand blieb eine glasige Masse (Metaphosphorsäure), die sich beim weiteren Erhitzen aufblähte.

Da nach der Berechnung aus obiger Formel 6 Gr. Salzsäure entweichen und 13,5 Gr. Phosphorchlorür erhalten werden sollen, kann der von mir ausgeführte Versuch obige Reaktionsgleichung nur bestätigen.

Die Reaktion kann jedoch keinen Aufschluss gewähren, welcher Abstammung das gebildete Phosphorchlorür zuzuschreiben ist, denn es könnte entweder durch Reduction des Phosphoroxychlorids oder durch Umsetzung aus der phosphorigen Säure entstehen, entsprechend den Gleichungen:

$$2\,POCl_3 + 2\,HPO(OH)_2 = 2\,PCl_3 = 2\,HO\,.\,PO(OH)_2$$
$$POCl_3 + 2\,HO\,.\,PO(OH)_2 = 3\,PO_2\,.\,OH + 3\,HCl$$

$$3\,POCl_3 + 2\,HPO(OH)_2 = 2\,PCl_3 + 3\,PO_2\,.\,OH + 3\,HCl$$

oder

$$3\,POCl_3 + 2\,P(OH)_3 = 3\,PO_2\,.\,OH + 2\,PCl_3 + 3\,HCl.$$

Anders müsste sich das Verhältniss gestalten, wenn man an Stelle der phosphorigen Säure die phosphenylige Säure anwendet, denn hier wäre vorauszusehen, dass die beiden Substanzen nach einer der folgenden Gleichungen:

I. $2\,POCl_3 + 2\,HPO\overset{C_6H_5}{OH} = 2\,PCl_3 + 2\,HO\,.\,PO\overset{C_6H_5}{OH}$

$$POCl_3 + 2HO\,.\,PO\overset{C_6H_5}{OH} = 2PO_2\,.\,C_6H_5 + PO_2\,.\,OH + 3HCl$$

$$3\,POCl_3 + 2C_6H_5PH_2O_2 = 2PCl_3 + 2PO_2.C_6H_5 + PO_2.OH + 3HCl$$

oder

II. $2\,POCl_3 + 2C_6H_5P(OH)_2 = 2C_6H_5PCl_2 + 2PO_2\,.\,OH + 2HCl$

reagiren würden.

Lässt man 3 Mol. $POCl_3$ auf 2 Mol. $C_6H_5PH_2O_2$ einwirken, so müsste die nachherige Destillation ergeben:

I. Phosphorchlorür (78°), Metaphosphorsäure und Phosphenylsäureanhydrid (Rückstand).

II. Phosphoroxychlorid (107°), Phosphenylchlorid (222°) und Metaphosphorsäure (Rückstand).

Es wurden die beiden Substanzen im Verhältniss von 3 : 2 und zwar 22 Gr. Phosphoroxychlorid und 13,5 Gr. phosphenylige Säure in eine Retorte mit Rückflusskühler gebracht und erwärmt, bis die Salzsäure entwichen war. Die Gleichung I. verlangt eine Gewichtsabnahme von 5,07 Gr. und II. von 3,4 Gr., wogegen die beobachtete 7,5 Gr. betrug.

Während dem Austreiben der Salzsäure wurde der Retorteninhalt röthlich, als ob sich amorpher Phosphor ausgeschieden habe.

H. Götter und A. Michaelis[1]) haben auch bei der Einwirkung von Phosphenylchlorid auf phosphenylige Säure einen dunkelgelben Körper erhalten und in demselben einen Phosphorwasserstoff $P_4{}^{H}C_6H_5$ erkannt.

Es hinterblieben 11 Gr. einer Flüssigkeit von der 4 Gr. niedrigsiedendes und 5 Gr. hochsiedendes und aus Letzterem 4 Gr. reines Phosphenylchlorid durch nochmalige Destillation erhalten werden konnte. Das niedrigsiedende Produkt wurde auch nochmals destillirt, das bei 78° C. Siedende für sich aufgefangen und auf Phosphorchlorür durch Zusetzen von Wasser und Quecksilberchlorid geprüft. Es zeigte sich ein starker Niederschlag.

Dass sich im Vergleich zu der nach Gleichung II geforderten Menge so wenig Phosphenylchlorid gebildet hat, lässt sich wohl dadurch erklären, dass untergeordnet eine Einwirkung im Sinne der von Götter und Michaelis angegebenen Reaktion eingetreten war.

Demnach hat wohl die Umsetzung von Phosphoroxychlorid auf phosphenylige Säure zum grossen Theil nach dieser Gleichung II stattgefunden, während das Auftreten von Phosphorchlorür einer Reduktion von $POCl_3$ etwa durch Phosphenylchlorid zuzuschreiben ist.

Es hat zwar Michaelis[2]) äquivalente Mengen dieser beiden Substanzen aufeinander einwirken lassen, um zu untersuchen, ob eine Reduktion von Phosphoroxychlorid zu Phosphorchlorür nach der Gleichung:

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 888.
[2]) Liebig's Ann. d. Chem. 181, 316.

$$C_6H_5PCl_2 + POCl_3 = C_6H_5POCl_2 + PCl_3$$

eintritt und negatives Resultat erhalten.

Ich modificirte jedoch den Versuch dahin, dass ich einen grossen Ueberschuss von Phosphenylchlorid mit geringer Menge Phosphoroxychlorid zusammenbrachte.

Es wurden 5 Gr. Phosphoroxychlorid mit 20 Gr. Phosphenylchlorid in ein Kölbchen mit Rückflusskühler gebracht, längere Zeit gekocht und fraktionirt. Zwischen 95—100° C. gingen 2 Gr. Substanz über, die mit Wasser und Quecksilberchlorid versetzt in der Wärme nur einen sehr schwachen Niederschlag von Quecksilberchlorür lieferte. Die Analyse ergab ca. 2% (1,7%) Phosphorchlorür, das macht auf 2 Gr. 0,04 Gr. PCl_3;

von 100—110 ging das übrige Phosphoroxychlorid über

von 200—230 das Phosphenylchlorid und zuletzt bis 300° und darüber eine geringe Menge Oxydationsprodukte.

Sonach tritt beim längern Kochen von Phosphoroxychlorid mit einem grossen Ueberschuss von Phosphenylchlorid eine, wenn auch sehr geringe Reduktion des Phosphoroxychlorids zu Phosphorchlorür ein.

Diese Reduktion wird nicht wesentlich verstärkt, wenn man beide Flüssigkeiten in eine Röhre einschliesst und längere Zeit erhitzt.

Zur Constatirung wurden 10 Gr. Phosphoroxychlorid mit 35 Gr. Phosphenylchlorid eingeschlossen und längere Zeit bis auf 240° erhitzt. Die Flüssigkeiten hatten sich geschwärzt. In der Röhre befand sich kein Druck, sie wurde geöffnet und der Inhalt destillirt.

Bis zu 120° gingen 10 Gr. einer Flüssigkeit über, von welcher das unter 100° Uebergehende auch nur eine schwache Reaktion auf Phosphorchlorür lieferte.

Die Reduktionsfähigkeit scheint aber in höherem Masse einzutreten, wenn das Phosphenylchlorid im Entstehungsmoment auf Phosphoroxychlorid einwirken kann.

In der Absicht zu untersuchen, ob vielleicht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf phosphenylige Säure bei Anwendung eines anderen Verhältnisses der angewandten Substanzen, die Menge des auftretenden Phosphorchlorürs variire, wiederholte ich den Versuch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses Phosphoroxychlorid.

Es wurden in ein Kölbchen mit 40 Gr. Phosphoroxychlorid nach und nach 5 Gr. phosphenylige Säure eingetragen. Die Säure löste sich zur trüben Flüssigkeit im Phosphoroxychlorid ohne Erwärmung und Salzsäureentwicklung auf. Beim nunmehrigen Erwärmen mit einer kleinen Flamme wurde unter Entweichen von Salzsäure, die vorher fast klare Flüssigkeit milchig weiss, später trübgelb. Die Gewichtsabnahme betrug 2 Gr.

Die Flüssigkeit wurde vom gelben Niederschlag, der 6 Gr. ausmachte, abgegossen und der Fraktionirung unterworfen. Bis zu 105° gingen 4 Gr. über, die sich aber als Phosphoroxychlorid erwiesen und keine Reaktion auf Phosphorchlorür lieferten; bei 110° erhielt ich 26 Gr. Phosphoroxychlorid zurück, alsdann stieg das Thermometer sehr rasch bis zu 222°, und ich erhielt 5 Gr. von Phosphoroxychlorid noch nicht vollkommen befreites Phosphenylchlorid.

Im Allgemeinen ist die Darstellung der reinen Säuren einfacher, als die der entsprechenden Chloride, es gibt desshalb diese Umsetzung bei Anwendung von überschüssigem Phosphoroxychlorid eine empfehlenswerthe Methode an die Hand, aus Säuren zu reinen Chloriden zu gelangen.

Aus den Versuchen der Einwirkungen von Phosphoroxychlorid auf phosphenylige Säure geht hervor, dass diese im Wesentlichen nach dem Schema:

$$POCl_3 + C_6H_5PH_2O_2 = C_6H_5PCl_2 + PO_2.OH + HCl$$

verläuft.

Obgleich dieses Resultat für die Meinung spricht, dass das Phosphenylchlorid aus der phosphenyligen Säure entstanden ist und desshalb der Phosphor in der Säure dreiwerthig erscheint, kann man jedoch auch hier von der Annahme eines fünfwerthigen Phosphors ausgehen und den Vorgang

$$\begin{array}{l} \overset{H}{\underset{C_6H_5}{OP\,OH}} + OPCl_2Cl = Cl_2P\,\overset{H}{\underset{C_6H_5}{OH}} + OPOCl \\ Cl_2P\,\overset{H}{\underset{C_6H_5}{OH}} = Cl_2PC_6H_5 + \overset{H}{OH} \\ H_2O + OPOCl = OPO.OH + HCl \\ \hline C_6H_5PH_2O_2 + POCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HPO_3 + HCl \end{array}$$

auffassen, so dass auch diese Reaktion keine entscheidende werden kann.

Einwirkung von Phosphenylsäure auf Phosphenyloxychlorid.

In der Absicht zum Schluss eine Verbindung von der Zusammensetzung $PO_2.C_6H_5$ darzustellen, liess ich Phosphenylsäure und Phosphenyloxychlorid aufeinander einwirken, da sie etwa in folgender Weise reagiren konnten:

$$C_6H_5PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = H_2O + C_6H_5PO_2$$

$$H_2O + C_6H_5POCl_2 = C_6H_5PO_2 + 2\,HCl$$

$$C_6H_5PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_6H_5POCl_2 = 2\,C_6H_5PO_2 + 2\,HCl.$$

7 Gr. Phosphenylsäure wurden 2 Stunden im Luftbad bei 122° C. getrocknet und in ein Kölbchen mit Aufsatz gegeben, dann etwas mehr als die berechnete Menge (12 Gr.) Phosphenyloxychlorid zugesetzt.

Während sich die Säure mit dem Chlorid verflüssigte, trat eine starke Temperaturerniedrigung ein, ohne dass eine Salzsäureentwicklung zu bemerken gewesen wäre. Erst nach etwa 10 Minuten trat auch in der Kälte eine schwache Entwicklung ein, wobei nun auch die Temperatur langsam zu steigen begann. Im Oelbad innerhalb zwei Stunden bis auf 150° C. erwärmt,[1]) war unter Bräunung die berechnete Gewichtsabnahme von 3 Gr. eingetreten. Ich erhielt nach dem Erkalten eine braune, feste, glasige Masse; sie wurde zum Entfernen des überschüssigen Chlorids mit kaltem entwässerten Benzol drei Mal abgespült und mit Benzol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Die so erhaltene braune Lösung liess sich durch Kochen mit frisch ausgeglühter Thierkohle nicht farblos erhalten. Nach dem Einengen im Kohlensäurestrom kam sie heiss in Reagensgläser, allein die gewünschte Ausscheidung beim Erkalten trat meistens gar nicht ein,

[1]) Vielleicht ist es zweckmässiger, die Einwirkung unter 100° C. vor sich gehen zu lassen, sie verläuft aber dann sehr langsam.

oder erst nach tagelangem Stehen. Bei wiederholtem Abkühlen der Lösung unter den Gefrierpunkt des Benzols, erfolgte beim nachherigen Aufthauen keine schnelle Lösung; es liess sich daher Benzol abgiessen und eine verhältnissmässig reichliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers erhalten, der unter Aether längere Zeit beobachtet werden konnte, an der Luft jedoch schnell zu Tröpfchen zerfloss. Die ausgeschiedene Masse wurde bei etwa 70° C. im trockenen Kohlensäurestrom getrocknet.

Es hinterblieb ein weisses, voluminöses Pulver, bedeckt von einer braunen Decke von mehr harziger Consistenz, die sich wohl durch die geringe Menge Feuchtigkeit, welche die durch conc. Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure noch enthält, gebildet haben mochte.

Das weisse Pulver lieferte folgende Resultate bei der Analyse:

0,1430 Gr Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2672 Gr. CO_2 und 0,0585 Gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_5PO_2$:		Gefunden:
C	51,43	50,97
H	3,57	4,7

Der Werth für Kohlenstoff weicht noch $\frac{1}{2}$ Procent ab, nach dem jedoch das Pulver noch 8 Tage im Schwefelsäureexsiccator gelegen hatte, gaben 0,1510 Gr. Substanz 0,2847 Gr. CO_2 und 0,0545 Gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_5PO_2$:		Gefunden:
C	51,43	51,424
H	3,57	4,006

Das Phosphenylsäureanhydrid ist ein weisser, strahlig krystallinischer Körper, welcher bei 100° (uncorr.) schmilzt und sich bei höherem Erhitzen bräunt. In Benzol ist es in reichlicher Menge löslich und zieht ebenso wie die Metaphosphorsäure an der Luft begierig Wasser an unter Bildung von Phosphenylsäure:

$$C_6H_5PO_2 + H_2O = PO\begin{matrix}C_6H_5\\(OH)_2\end{matrix}.$$

Mit Phosphenyltetrachlorid liefert es direkt Phosphenyloxychlorid:

$$C_6H_5PO_2 + C_6H_5PCl_4 = C_6H_5POCl_2 + C_6H_5PCl_2O.$$

Zur Feststellung wurde 1 Gr. Phosphenyltetrachlorid in einem Kölbchen mit der berechneten Menge 0,58 Gr.

Phosphenylsäureanhydrid, das nicht ganz so rein als das zur Analyse verwandte war, versetzt und erwärmt; dabei machte sich allerdings eine ganz geringe Salzsäureentwicklung bemerklich, wie auch die nachherige Wägung eine Gewichtsabnahme von 0,08 Gr. anzeigte. Da aber begreiflicherweise das Chlorid nicht absolut trocken und auch zu diesem Versuch kein völlig reines Phosphenylsäureanhydrid zur Anwendung kam, so war die Abnahme gering genug, um von ihr absehen zu können. Die nachherige Destillation ergab reines bei 260° siedendes Phosphenyloxychlorid.

Das Phosphenylsäureanhydrid kann aufgefasst werden, als ein Nitrobenzol, in welchem der Stickstoff durch Phosphor ersetzt ist; eine gleiche Vertretung durch Arsen haben La Coste und Michaelis [1]) erhalten, beim Erhitzen von Monophenylarsinsäure.

Es stehen sich daher bis jetzt die drei analog zusammengesetzten Verbindungen gegenüber:

$C_6H_5NO_2$ Nitrobenzol.
$C_6H_5PO_2$ Phosphenylsäureanhydrid.
$C_6H_5AsO_2$ Monophenylarsinsäureanhydrid.

[1]) Liebig, Ann. der Chem. 201, 205.